

文章编号: 1000-7032(2025)11-2075-12

用于全光谱照明的高效蓝色荧光粉 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Bi}^{3+}$ 发光性能

陈俊霖, 王 强*, 王传龙, 黄晓晓, 董照实, 闻 军*

(安庆师范大学 电子工程与智能制造学院, 安徽 安庆 246133)

摘要: 全光谱照明技术旨在解决现有白光发光二极管(LED)色温偏高和显色指数不足的缺陷。开发成本低廉、高效稳定且能被近紫外激发的非稀土蓝色荧光粉一直是一个重要研究课题。本研究通过高温固相法成功合成了一系列 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Bi}^{3+}$ 蓝色荧光材料。实验结果表明, Bi^{3+} 的最佳掺杂浓度为 0.02%, 该材料在 365 nm 近紫外光激发下展现出蓝光发射特性, 其发射峰位于 450 nm, 半峰宽为 69.4 nm。该蓝色荧光材料量子产率达 42.6%, 且在 423 K 下的发射强度可维持在室温下的 80.29%, 显示出优异的热稳定性。结合商业绿色荧光粉 $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 及氮化物红色荧光粉 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 封装制备了全光谱白光 LED 器件, 在 20 mA 驱动电流下, 其表现出低相对色温 (CCT=5 684 K) 和高显色指数 ($R_a=92.9$)。研究表明, 该蓝色荧光粉在全光谱照明技术中具有显著的应用潜力, 为相关技术的发展提供了坚实的材料基础。

关键词: 全光谱照明; Bi^{3+} 掺杂; 硼酸盐; 蓝色荧光粉

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250126

CSTR: 32170.14.CJL.20250126

Luminescent Properties of High-efficiency Blue Phosphor $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Bi}^{3+}$ for Full-spectrum Lighting

CHEN Junlin, WANG Qiang*, WANG Chuanlong, HUANG Xiaoxiao, DONG Zhaoshi, WEN Jun*

(School of Electronic Engineering and Intelligent Manufacturing, Anqing Normal University, Anqing 246133, China)

* Corresponding Authors, E-mail: wangqiang@aqnu.edu.cn; jwen@aqnu.edu.cn

Abstract: The full-spectrum lighting technology aims to address the deficiencies of existing white light-emitting diodes (LEDs), such as high correlated color temperature and insufficient color rendering index. The development of low-cost, efficient and stable non-rare-earth blue phosphors that can be excited by the near-ultraviolet has been an important research topic. In this study, a series of $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Bi}^{3+}$ blue phosphors were successfully synthesized through the high-temperature solid-phase method. The experimental results show that when the optimal doping concentration of Bi^{3+} is 0.02%, this material exhibits blue light emission characteristics under the excitation of near-ultraviolet light at 365 nm. Its emission peak is located at 450 nm, and the full width at half maximum is 69.4 nm. The quantum yield of the blue phosphors is 42.6%, and the emission intensity at 423 K can be maintained at 80.29% at room temperature, showing excellent thermal stability. Based on the encapsulation of commercial green phosphor $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ and nitride red phosphor $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$, a full-spectrum white LED device was prepared. Under a driving current of 20 mA, it exhibits low correlated color temperature (CCT=5 684 K) and high color rendering index ($R_a=92.9$). The research shows that this blue phosphor has significant application potential in full-spectrum lighting technology and provides a solid material foundation for the development of related technologies.

Key words: full-spectrum illumination; Bi^{3+} doped; borate; blue phosphor

收稿日期: 2025-04-30; 修订日期: 2025-05-09

基金项目: 国家自然科学基金(12204013); 安徽省高等学校优秀青年科学研究项目(2022AH030104); 安徽省研究生导师海外研修项目(2024dshwxy032)

Supported by National Natural Science Foundation of China(11075026); University Natural Science Research Project of Anhui Province(2022ah030104); Anhui Postgraduate Tutors' Overseas Study(2024dshwxy032)

1 引 言

在全球能源转型与绿色发展的时代背景下,白光照明技术作为现代光电领域的核心技术之一,已深度渗透至室内环境营造、显示技术革新以及智能交通照明等关键领域^[1-4]。其不仅通过显著提升能源利用效率,有效降低照明系统的能耗,还凭借低污染、长寿命等特性,在缓解环境压力、推动可持续发展进程中发挥重要作用。作为照明技术领域的革命性突破,白光发光二极管(Light emitting diode, LED)的研发历程标志着固态照明时代的到来,其中蓝光LED技术的攻克成为白光LED实现产业化的关键转折点。中村修二教授于20世纪90年代在氮化镓基蓝光LED领域取得的突破性研究成果,不仅为白光LED的诞生奠定了理论与技术基础,更因其卓越的科学贡献荣获2014年诺贝尔物理学奖^[5]。作为行业技术创新的引领者,日本日亚化学工业公司基于蓝光LED芯片与铈掺杂钇铝石榴石($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$)黄色荧光粉的创新性组合,成功开发出高显色性、高光效的白光LED光源,并率先实现产业化生产与规模化市场应用,为全球照明产业的技术升级与结构转型提供了重要示范^[6-8]。然而,该类白光LED由于其较高的相关色温($\text{CCT}>7\,000\text{ K}$)和较低的显色指数($\text{CRI}, Ra\leq 80$)不能满足人们对高质量照明的需求^[9-11]。为了克服这一缺陷,“全光谱照明”概念被提出,以实现更高品质的白光照明。全光谱照明旨在通过近紫外LED芯片(如365 nm)激发三基色荧光粉(蓝、绿、红)来获得更均衡的光谱输出,从而提高CRI并优化光环境质量^[12-14]。这一方案在减少蓝光危害的同时,显著提升了光源的健康属性。但是,部分蓝色荧光粉体系在发光效率与热稳定性方面,难以满足全光谱照明对高转换效率、高温下稳定发光的需求。尽管已有众多研究致力于提升其性能,但在实现高效激发、高温稳定发光的协同优化上,仍面临一定挑战。

目前,常见的蓝光荧光粉激活剂包括 Eu^{2+} 、 Ce^{3+} 和 Bi^{3+} 等。然而,前两者为稀土价格高昂且通常需要在还原气氛下制备;相比之下, Bi^{3+} 因其具有可调的发光性能、在空气气氛下即可制备、储量丰富、成本低廉等优点,成为一种具有巨大应用潜力的激活剂^[15-18]。 Bi^{3+} 最外层电子构型为 $6s^2$,其发光能级包括基态 $^1\text{S}_0$,激发态 $^3\text{P}_1$ 、 $^3\text{P}_2$ 和 $^1\text{P}_1$ 等,在被激发后6s电子吸收能量跃迁到6p轨道,再返回6s

轨道时发光^[19-22]。其发光具有可调特性,通过改变基质晶格、配位环境等,可实现从紫外到近红外区域的多色发光调控^[23-25]。此外, Bi^{3+} 掺杂的荧光粉还由于其在可见光区的宽发射及在紫外区的宽激发带,可以避免荧光粉对可见光光子的重吸收而受到研究界的广泛关注^[26-28]。因此,利用 Bi^{3+} 作为激活剂,开发可被近紫外光高效激发的蓝色荧光粉是一项具有重要意义的研究课题。

除了激活剂的选择,基质材料的选择对荧光粉的性能也至关重要。在众多候选基质材料中,硼酸盐由于具有低烧结温度、优异的光学透过性和出色的发光性能,成为研究的热点,是荧光材料的理想基质^[29-31]。此外,部分硼酸盐(如 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$)还具有较宽的带隙,这一特性使其能有效抵抗外界环境干扰,保障材料在复杂条件下的稳定性,防止性能劣化^[32-33]。宽带隙还决定了硼酸盐对激发光有合适的吸收范围,可高效地将激发能传递给掺杂的激活离子,减少非辐射跃迁,提升荧光量子效率。调研发现,硼酸盐 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 为 Dy^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 等离子发光提供了良好的发光环境^[34-38]。近期文献报道显示, Bi^{3+} 掺杂的 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 材料在近紫外光激发下可产生中心波长为441 nm的宽带蓝光发射^[39]。然而,关于 Bi^{3+} 掺杂 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 材料的荧光性能及其在全光谱LED照明方面的应用潜力尚未见系统研究。基于此,本研究以 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 为基质,系统探究 Bi^{3+} 掺杂对其晶体结构、光学性能的影响规律,并结合全光谱LED照明应用需求,通过封装LED器件并测试,评估 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Bi}^{3+}$ 体系在新型全光谱LED照明技术中的应用前景。实验结果表明,该材料展现出优异的蓝色荧光性能,在构建高显色指数、低色温的全光谱白光照明系统方面具有一定的应用价值。

2 实 验

2.1 样品制备

采用高温固相法成功制备了一系列 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:x\text{Bi}^{3+}$ ($x=0.01\%, 0.02\%, 0.04\%, 0.08\%, 0.16\%$) 荧光粉。原料包括 SrCO_3 (99%, Marklin)、 H_3BO_3 (99.5%, Xilong Scientific)和 Bi_2O_3 (99.99%, Damas-beta),按照化学计量比精确称量所有原料的重量。将称量好的原料转移到玛瑙研钵中并加入无水乙醇,充分研磨30 min,确保混合均匀,直至乙醇完全挥发后形成均匀的粉末。随后,将混

合粉末置于刚玉坩埚中,在空气气氛下于 $1\,150\,^{\circ}\text{C}$ 的箱式炉中加热 2 h,冷却至室温后取出并再次研磨。经二次研磨后,样品在 $1\,250\,^{\circ}\text{C}$ 条件下于空气气氛中再次烧结 4 h。待样品自然冷却至室温后,进行最终研磨,制得目标荧光粉。

2.2 样品表征

粉末 X 射线衍射(XRD)图谱使用配备了 $\text{Cu-K}\alpha$ 发射源的 Rigaku Ultima IV 衍射仪采集,设定电压为 40 kV,电流为 30 mA, 2θ 扫描速率为 $15(^{\circ})/\text{min}$ 。使用 GSAS 软件对样品粉末衍射数据进行精修,并利用 VESTA 软件对晶体结构进行分析。目标荧光粉的微观形态和元素分布通过高分辨场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU8600)进行深入表征。在室温下使用紫外-可见-近红外分光光度计(Hitachi UH4150)采集了漫反射(DR)光谱。通过荧光光谱仪 FS-5(Edinburgh Instruments Ltd.)测得样品在室温下的发光(PL)光谱、激发(PLE)光谱和变温 PL 光谱。采用紫外近红外绝对量子产率测量仪(Quantaaurus-QY Plus)测量样品的光致发光量子效率(PLQY)。

2.3 全光谱 LED 器件封装及测试

将优化后的 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$ 蓝粉与商业绿

粉($\text{Ba,Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (Yantai Shield)及氮化物红粉 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ (Intematix Co., Ltd)按 30:5:3 的比例混合。随后,用紫外光固化胶(Leaf-top 6300)与上述混合粉末搅拌均匀,涂覆于功率为 1 W、发射波长为 365~370 nm 范围的 LED 芯片(San'an Optoelectronics Co., Ltd)上,再将其置于 $80\,^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘烤 1 h。通过分光光度计(OHSP-350M LED Fast-Scan)测量制备的全光谱 LED 的电致发光(EL)光谱和变电流 EL 光谱。

2.4 基质带隙计算

利用 Materials Studio 的 CASTEP 模块,通过第一性原理计算 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 基质的带隙。离子步收敛标准设为总能量变化小于 $10^{-5}\,\text{eV}$,最大受力小于 $1\,\text{eV}/\text{nm}$,最大压力小于 0.2 GPa,最大位移小于 $0.000\,2\,\text{nm}$ 。电子步收敛标准设为 $10^{-6}\,\text{eV}$ 。平面波截断能设为 500 eV,采用 TS 方法(Tkatchenko-Scheffler)进行 DFT-D 色散修正。Brillouin 区采样采用 $1\times 1\times 1$ 的 k 点网格。

3 结果与讨论

3.1 物相分析

图 1(a)展示了 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 基质的晶体学结构,整

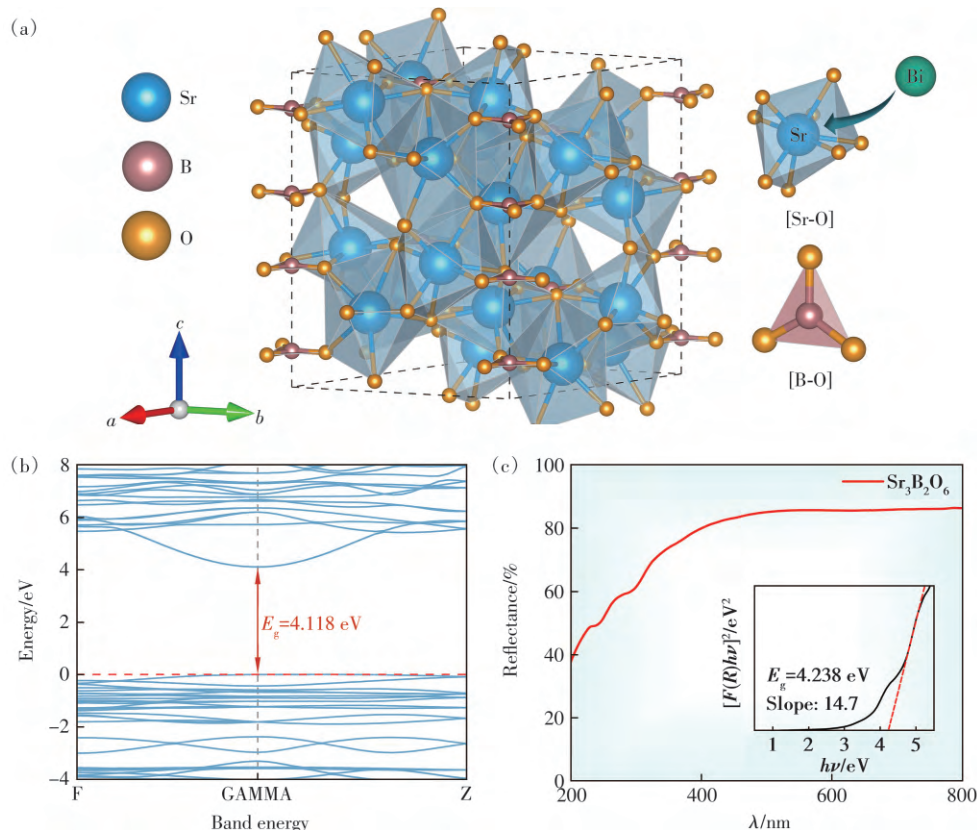


图 1 (a) $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 基质的晶体学结构;(b) $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 的能带结构;(c) $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 的漫反射图谱

Fig.1 (a)Crystal structure of the $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ host. (b)Band structure of $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$. (c)DR spectra of $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$

个单胞由[B-O₃]三角形单元和[Sr-O₈]多面体组成^[15]。该晶体属于斜方六面体结构,空间群为 $R\bar{3}c$ (No.167),晶胞参数为: $a=b=0.904\ 3\ \text{nm}$, $c=1.256\ 6\ \text{nm}$, $V=0.889\ 93\ \text{nm}^3$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ ^[40]。在基质 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 中,仅有一个适合 Bi^{3+} 离子占据的位点,即位于[Sr-O₈]多面体中心的 Sr^{2+} ,这是由于 Bi^{3+} (CN=8, $R=0.117\ \text{nm}$)的有效离子半径接近于 Sr^{2+} (CN=8, $R=0.132\ \text{nm}$)。通常,掺杂离子与被取代离子的半径差(D_r)应小于30%, D_r 的值可以通过下式计算得出^[41-42]:

$$D_r = \frac{|R_s(\text{CN}) - R_d(\text{CN})|}{R_s(\text{CN})} \times 100\%, \quad (1)$$

其中,CN表示配位数, R_s 是被取代离子(Sr^{2+})的半径, R_d 是掺杂离子(Bi^{3+})的半径。本实验中,当CN=8、 $R_s=0.132\ \text{nm}$ 、 $R_d=0.117\ \text{nm}$ 时, D_r 约为11.36%,远小于30%,由此可以推断 Bi^{3+} 能够取代处于[Sr-O₈]多面体环境中的 Sr^{2+} 。

根据密度泛函理论计算出 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 的能带结构并示于图1(b)中,其中导带最低点和价带最高点均位于GAMMA点,满足直接带隙材料的特征,

计算得出带隙 E_g 的值为4.118 eV。如此宽的带隙表明材料在可见光范围内没有明显的吸收,且在热激发下电子不容易从价带跃迁到导带,适合作为发光材料的基质^[41,43]。

图1(c)给出了 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 的DR光谱,根据漫反射光谱计算获得了图1(c)插图中 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 基质的光学带隙,其计算公式如下^[32]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad (2)$$

$$[F(R)h\nu]^2 = D(h\nu - E_g), \quad (3)$$

其中 R 是由DR光谱确定的反射系数, D 是常数, $h\nu$ 是光子能量, E_g 是光学带隙值。计算得到 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 基质的光学带隙值为4.238 eV,与计算得到的光学带隙值误差较小。

图2(a)展示了 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:x\text{Bi}^{3+}$ ($x=0.01\%,0.02\%,0.04\%,0.08\%,0.16\%$)与基质 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 的ICSD卡片(ICSD#93395)的XRD图谱。结果表明,掺杂样品的所有衍射峰位置与ICSD卡片基本一致,没有观察到明显的杂峰,说明制备的掺杂样品为纯相, Bi^{3+} 离子的引入对原晶体结构没有显著影响。从2(a)中右边的放大图可以看出,随着 Bi^{3+} 掺杂浓度

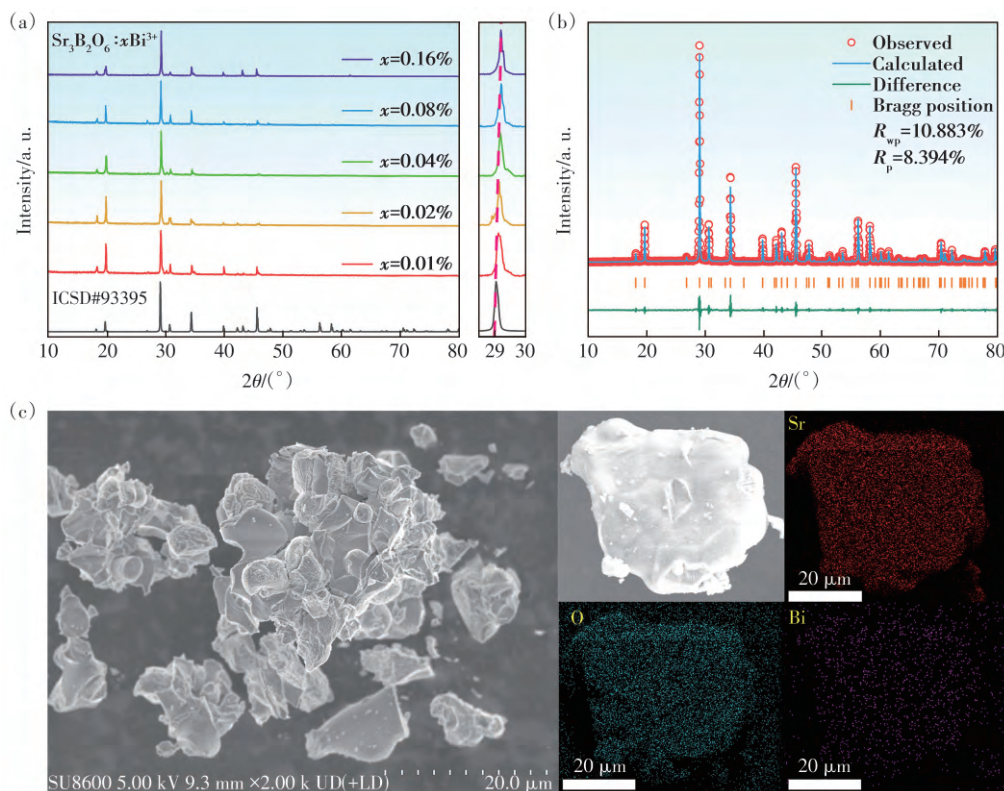


图2 (a) $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉的XRD图;(b) $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$ 的XRD精修图谱;(c) $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$ 的SEM图和元素分布图

Fig.2 (a)XRD patterns of $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:x\text{Bi}^{3+}$. (b)XRD refined pattern of $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$. (c)SEM micrograph and elemental mapping of $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$

的增加,位于 29.2° 的衍射峰缓慢向高角度移动。可以根据布拉格方程对其进行解释^[44]:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (4)$$

其中, λ 是 X 射线的波长, θ 是入射 X 射线与晶面的夹角, n 是常数, d 代表晶面间距。随着 Bi^{3+} 掺杂浓度增加,由于 Bi^{3+} 的离子半径小于 Sr^{2+} , 导致晶格收缩, d 值减小, XRD 主峰将向高角度方向偏移。利用 GSAS 软件对 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$ 的 XRD 数据进行了精修,结果如图 2(b) 所示。Rietveld 精修结果 ($R_{\text{wp}}=10.883\%$, $R_p=8.394\%$) 表明, $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$ 的晶胞参数为 $a=b=0.903\ 649\ \text{nm}$, $c=1.252\ 505\ \text{nm}$, $V=0.885\ 747\ \text{nm}^3$, 略小于基质晶胞体积,这源于较小离子半径的 Bi^{3+} 取代了较大的 Sr^{2+} 引起的晶格收缩。

为了解样品的微观形貌和元素组分,我们采集了 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$ 的 SEM 图和元素分布图,如图 2(c) 所示。放大后的 SEM 图显示,制备的荧光粉颗粒呈不规则形态,平均尺寸约为 $10\ \mu\text{m}$ 。样品的元素分布图显示, Sr、O、Bi 三种元素在颗粒

中均匀地分布,由于 B 元素较轻,超出了所用设备的检测限,在图 2(c) 中未予以展示^[15,45]。以上现象再次表明 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 样品的成功合成。

3.2 光致发光性能讨论

图 3(a) 给出了 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 样品的 DR 光谱,从图中可以看到,掺入 Bi^{3+} 离子后,明显观察到在 $260\ \text{nm}$ 和 $365\ \text{nm}$ 左右出现两个吸收带,分别归因于 Bi^{3+} 的 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ 和 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ 能级跃迁。样品在近紫外到紫光范围内的吸收率随 Bi^{3+} 掺杂浓度的增加而增加,这是由于随着 Bi^{3+} 掺杂浓度的增加,参与能级跃迁的 Bi^{3+} 离子数量增多。更多的 Bi^{3+} 离子从基态跃迁到激发态,使得吸收光子的几率增大,从而导致在近紫外到紫光范围内的吸收率显著增加。图 3(b) 展示了 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$ 样品在室温下的 PL 和 PLE 光谱,在 $365\ \text{nm}$ 的近紫外光激发下,样品表现出 $360\sim 550\ \text{nm}$ 的蓝紫光发射 ($^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ 跃迁),峰值出现在 $450\ \text{nm}$ 左右,半峰宽 (FWHM) 约为 $69.4\ \text{nm}$ 。在 $450\ \text{nm}$ 的蓝紫光监测下,PLE 光谱显示出两个明显可识别的激发带:

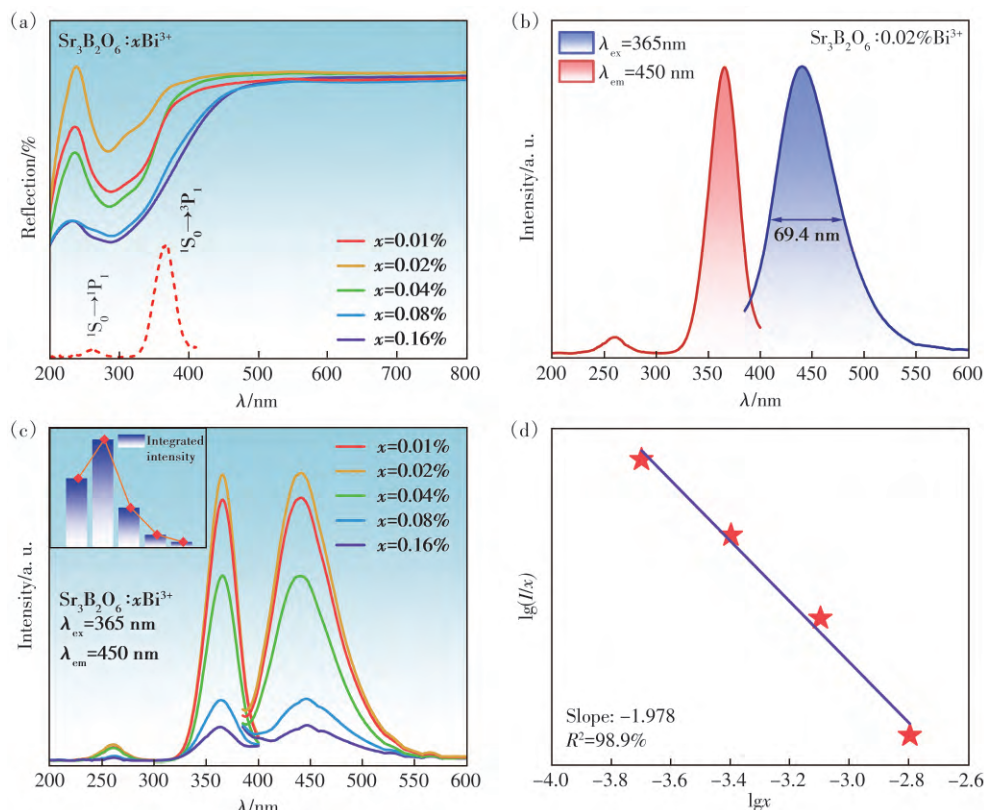


图 3 (a) $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 的 DR 光谱; (b) $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$ 室温下的 PLE 和 PL 光谱; (c) $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉在 $365\ \text{nm}$ 激发下的 PL 光谱及在 $450\ \text{nm}$ 监测下的 PLE 光谱; (d) $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 的 $\lg x$ 与 $\lg(I/x)$ 关系图

Fig.3 (a) DR spectra of $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:x\text{Bi}^{3+}$. (b) PLE and PL spectra of $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$ at room temperature. (c) PL spectra of $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:x\text{Bi}^{3+}$ phosphors under $365\ \text{nm}$ excitation and PLE spectra monitored at $450\ \text{nm}$. (d) Relationship between $\lg x$ and $\lg(I/x)$ for $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:x\text{Bi}^{3+}$

260 nm 的激发峰对应于 Bi^{3+} 离子的 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ 跃迁, 365 nm 的激发峰对应于 Bi^{3+} 离子 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ 跃迁^[46-47]。

图 3(c) 展示了一系列浓度的 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉在 365 nm 激发下的 PL 光谱及在 450 nm 监测下的 PLE 光谱, 可以观察到所有样品的发射峰均位于 450 nm 附近, 表明 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉是一种可以被近紫外光有效激发的蓝色发光材料。随着 Bi^{3+} 掺杂浓度的增加, 发射峰出现轻微的红移现象。这可能是由于高浓度 Bi^{3+} 引起晶格畸变, 导致晶体场强度增加, 根据晶体场理论, 当晶体场强度增加时, 分裂能增大, 导致最低激发态与基态之间的能量差减小, 从而导致发射峰出现红移现象。图 3(c) 中的插图展示了 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉的发射积分强度随掺杂浓度增加而变化的规律, 随着 Bi^{3+} 掺杂浓度的增加, 荧光粉的发光强度呈现先上升后下降的趋势, 在 $x=0.02\%$ 时达到最大发射强度。当 Bi^{3+} 离子浓度小于 0.02% 时, 由于发光中心的数量较少, $\text{Bi}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$ 的相互作用效果较弱, 能量主要通过辐射跃迁的方式释放; 当 Bi^{3+} 离子的浓度为 0.02% 时, 发射和激发的强度达到最大值; 如果继续增加 Bi^{3+} 的浓度, $\text{Bi}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$ 的相互作用会增强, 部分能量可能通过晶格振动声子耗散, 最终导致非辐射跃迁增多, 而发射的光子减少, 表现为发光强度下降^[48]。为了进一步探讨 Bi^{3+} 的浓度猝灭机制, 我们引入 Dexter 理论分析^[49-50]:

$$\frac{I}{x} = K [1 + \beta(x)^{0/3}]^{-1}, \quad (5)$$

其中, x 是激活剂浓度, I 是发射强度, K 和 β 是给定基质在相同激发条件下的常数。Dexter 提出, 如果激活剂离子之间的相互作用符合该公式, 那么可以通过取对数变换并作图来确定 Q 值^[51-52]:

$$\lg \frac{I}{x} = c - (Q/3) \lg x, \quad (6)$$

根据公式(4), 我们绘制了 $\lg x$ 与 $\lg(I/x)$ 的关系图, 如图 3(d) 所示。从图中可以看出, 该曲线呈线性关系, 拟合后的一元函数斜率为 1.978, 代入公式(3)中求出 Q 值为 5.934, 约等于 6。这说明偶极-偶极(d-d)相互作用是 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 荧光中心 Bi^{3+} 发射浓度猝灭的主要机制^[53]。

3.3 效率及热稳定性

荧光量子效率是评价荧光粉性能的重要指标之一, 图 4(a) 给出了 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉的内量子效率(IQE)、吸收效率(AE)和外量子效率(EQE), 图 4(a) 中的放大图显示了 380~570 nm 波

长范围内的放大光谱。IQE(η_{IQE})、AE(η_{AE}) 和 EQE(η_{EQE}) 可用以下公式计算^[43,54]:

$$\eta_{\text{IQE}} = \frac{\int L_s}{\int E_R - \int E_s}, \quad (7)$$

$$\eta_{\text{AE}} = \frac{\int E_R - \int E_s}{\int E_R}, \quad (8)$$

$$\eta_{\text{EQE}} = \frac{\int L_s}{\int E_R}, \quad (9)$$

其中 $\int L_s$ 表示测试样品发射光谱的积分面积, $\int E_R$ 表示参照样品(BaSO_4) 的激发光谱的积分面积, $\int E_s$ 为测试样品激发光谱的积分面积。通过测试确定了 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$ 的 IQE、AE 和 EQE 的值分别为 42.6%, 33.5% 和 14.2%。

LED 器件在稳定工作的时候, 芯片温度通常都会超过 373 K, 因此荧光粉的发光热稳定性也是表征其发光性能的重要参数^[55-56]。图 4(b)~(c) 给出了 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉在 298~423 K 范围内的变温 PL 光谱, 可以观察到, 随着温度升高, 样品的积分发射强度逐渐下降, 呈现了明显的热猝灭现象。通过计算变温 PL 光谱的相对积分强度, 可以得到 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$ 在 423 K 下的发射强度保持为室温下的 80.29%。与其他近年来报道的典型 Bi^{3+} 激活蓝色荧光粉的热稳定性(见表 1) 相比较, $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉表现出了较为优异的发光热稳定性。

为了进一步研究热猝灭行为, 采用 Arrhenius 方程计算 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:x\text{Bi}^{3+}$ 样品的热猝灭活化能(E_a)^[28,61]:

$$\ln \left(\frac{I_0}{I_T} - 1 \right) = -\frac{E_a}{kT}, \quad (10)$$

其中 I_0 是室温下的起始发光强度, I_T 是温度 T 下的发光强度, k 是玻尔兹曼常数 ($8.629 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$)。如图 4(d) 所示, $\ln(I_0/I_T - 1)$ 与 $1/kT$ 呈线性关系, 通过曲线拟计算得到 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$ 的 E_a 值为 0.24 eV。较大的 E_a 表明, 激发态电子发生非辐射跃迁需要克服更高的能量势垒, 随着温度升高, 虽然晶格振动增强, 但由于非辐射跃迁的能垒较高, 电子仍倾向于通过辐射跃迁释放能量, 因此辐射跃迁效率受温度影响较小, 荧光强度不易下降, 荧光猝灭效应相对较弱^[62]。此外, $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 晶体中的硼酸根聚阴离子属于弱场配体, 对中心金属离子

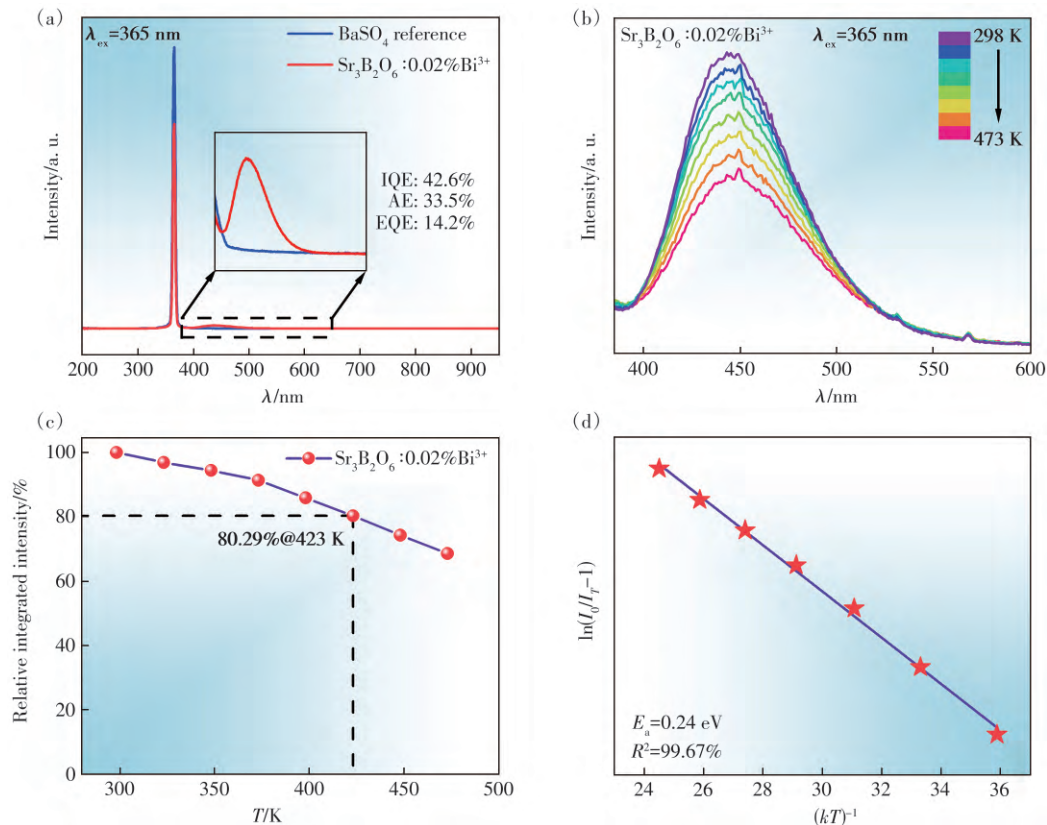


图 4 (a) $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$ 在 365 nm 激发下的 PLQY 光谱; (b) $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$ 的温度依赖 PL 光谱; (c) $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉的相对积分发射强度随温度变化曲线; (d) $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$ 的 $\ln(I_0/I_T-1)$ 与 $1/kT$ 关系图

Fig.4 (a) PLQY spectrum of $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$ under 365 nm excitation. (b) Temperature-dependent PL spectra of $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$. (c) Curve of relative integrated intensity versus temperature for $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$ phosphor. (d) The functional relationship of $\ln(I_0/I_T-1)$ versus $1/kT$ of $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$

表 1 几种 Bi^{3+} 掺杂的蓝紫光荧光粉的发光特性

Tab. 1 Luminescence properties of several Bi^{3+} -doped blue-violet luminescent materials

荧光粉	E_g/eV	λ_{em}/nm	FWHM/nm	E_a/eV	$I_{423\text{K}}/I_{298\text{K}}/\%$	Ref.
$\text{GdSr}_2\text{ScMgGe}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$	3.97	480	74	0.22	48	[28]
$\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Bi}^{3+}$	3.513	400	—	0.179	63.7	[41]
$\text{Ca}_4\text{SnGe}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$	4.54	442	36	0.262	10.6	[57]
$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}-\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Bi}^{3+}$	4.24	460	117	0.136	3.26	[58]
$\text{CaLaGaO}_4:\text{Bi}^{3+}$	4.6	415	—	0.28	83	[59]
$\text{Sr}_2\text{YNbO}_6:\text{Bi}^{3+}$	—	419	—	0.359	60	[60]
$\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Bi}^{3+}$	4.238	450	69.4	0.24	80.29	This work

的晶体场作用较弱,因此对 Bi^{3+} 激发态能级的分裂影响较小,有利于维持其激发态与基质导带之间的较大能量间隔,从而抑制非辐射跃迁途径,降低能量损失并提高荧光效率^[63-64]。同时, $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 具有较宽的带隙($E_g=4.118\text{ eV}$),有效隔离了 Bi^{3+} 激发态与基质导带,减少了热电离猝灭的可能性,从而优化荧光热稳定性能^[65]。

3.4 白光 LED 性能

$\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$ 展现出 350~550 nm 的宽带发射(FWHM=69.4 nm),涵盖近紫外至蓝绿光区域,有效填补了近紫外和绿光之间的光谱空隙,

为实现全光谱发射提供了可能性。为了评估 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$ 蓝色荧光粉在器件中的性能并验证其应用潜力,我们将其与商业绿粉($\text{Ba,Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$)及氮化物红粉 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 按 30:5:3 的质量比混合,并使用紫外光固化胶(Laetop 6300)均匀分散后,涂覆于 365~370 nm 的 LED 芯片上。图 5(a)展示了本实验所制备的全光谱 LED 在 20 mA 驱动电流下的 EL 光谱,该器件可发出明亮的白光(插图为器件在驱动电流作用下的实际发光图像),在可见光区域内未观察到明显的光谱间隙,表现出良好的色度特性。其 CIE 色坐标为

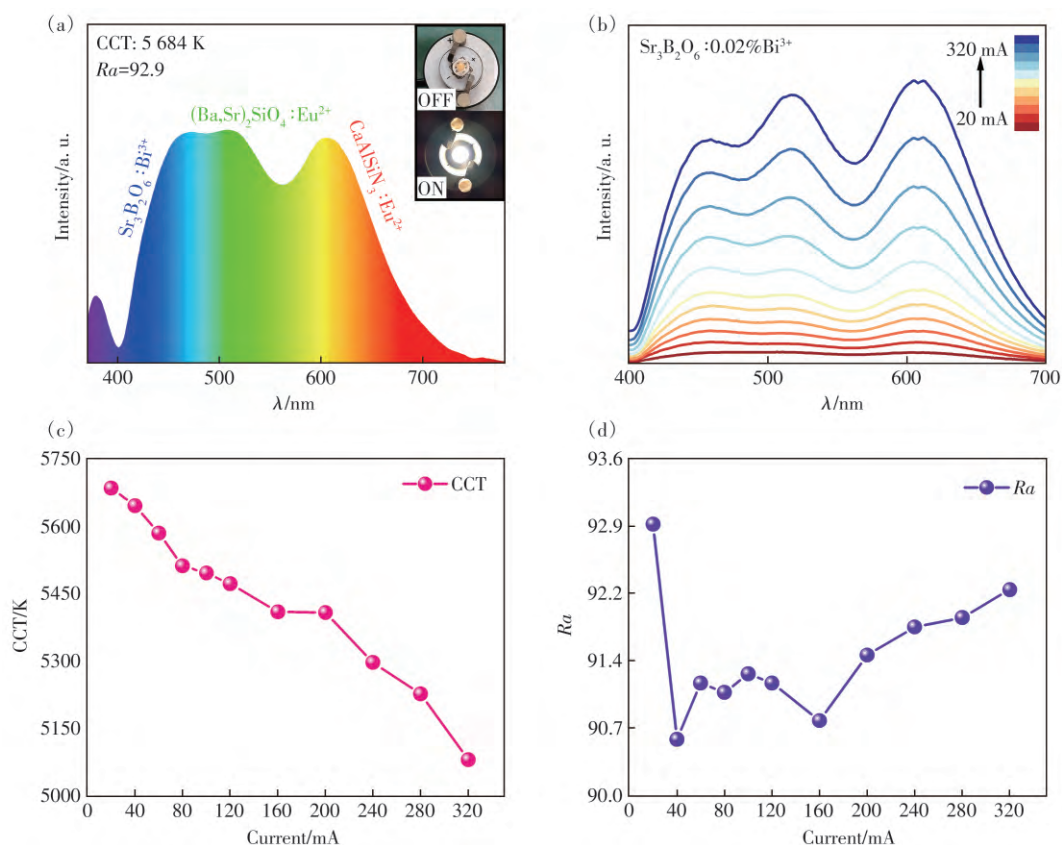


图5 (a)所制备的白光LED在20 mA驱动电流下的EL光谱;(b)所制备的白光LED在不同驱动电流下的EL图谱;(c) CCT随驱动电流在20~320 mA下的变化;(d) R_a 随驱动电流在20~320 mA下的变化

Fig.5 (a) EL spectrum of the fabricated white LED under a driving current of 20 mA. (b) EL spectra of the fabricated white LED under different driving currents. (c) Variation of CCT with driving current in the range of 20–320 mA. (d) Variation of R_a with driving current in the range of 20–320 mA

(0.328, 0.341), 相应的 CCT 为 5 684 K, 显色指数 R_a 高达 92.9。图 5(b) 展示了所制备的白光 LED 在不同驱动电流 (20~320 mA) 下的 EL 光谱。实验结果表明, 随着驱动电流的增大, 发射强度呈线性增强, 且光谱形状保持稳定, 表明该白光 LED 可在较宽驱动电流下稳定工作。此外, 如图 5(c)~(d) 所示, 随着驱动电流的逐渐增大, 器件的 CCT 呈现单调下降的变化 (均低于 5 750 K), R_a 均大于 90。其中, 在 20 mA 时, R_a 达到最大值 92.9, 进一步验证了其优越的显色性能。图 5(c) 中色温随着驱动电流单调下降, 其可能的原因如下: 三种荧光粉的热猝灭特性差异; 较大电流引起的蓝光轻微红移会使得其与绿/红荧光粉的激发光谱匹配度改变。而 R_a 随驱动电流单调下降出现的无规律波动 (图 5(d)), 这可能是以上原因和荧光再吸收效应的变化综合的结果。上述实验结果表明, 结合 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉封装的全光谱 LED 具有低相关色温以及高显色指

数, 表明其在全光谱照明领域具有良好的应用前景。

4 结 论

本研究采用高温固相法成功制备了 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\alpha\text{Bi}^{3+}$ 系列蓝色荧光粉, 并表征了其物相结构、颗粒形貌及光学性能。XRD 分析表明, Bi^{3+} 掺杂不改变 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 基体的晶体结构。当 Bi^{3+} 掺杂浓度为 0.02% 时, 荧光粉表现出最佳的发光性能。在 365 nm 近紫外光激发下, $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$ 发射蓝光, 发射峰位于 450 nm 处, FWHM 约为 69.4 nm。此外, 该荧光粉展现出优异的热稳定性, 在 423 K (150 °C) 下的发射强度为室温下的 80.29%, 表明其能在高温环境下保持较高的发光效率与结构稳定性。进一步将 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:0.02\%\text{Bi}^{3+}$ 蓝粉与商业绿粉 $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 及氮化物红粉 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 封装为全光谱 LED, 该 LED 在 20 mA 驱动电流下表现出优异的发光性能, 色坐标为 (0.328,

0.341), CCT 为 5 684 K, R_a 高达 92.9, 且光谱无明显缺陷, 显示出良好的颜色均匀性与稳定性。以上实验结果表明, $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Bi}^{3+}$ 蓝色荧光粉凭借其良好的光谱特性、高热稳定性以及在白光 LED 封装中的优异表现, 展现出在全光谱 LED 方面的

应用潜力。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjil.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20250126>

参 考 文 献:

- [1] LI M Z, XIA Z G. Recent progress of zero-dimensional luminescent metal halides [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2021, 50(4): 2626-2662.
- [2] JCHEN S G, DU Y F, ZHAO H T, *et al.* Disorder-order transition and metal-to-metal charge transfer induced rare orangish-red emission in Bi^{3+} -activated double perovskite phosphors [J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, 502: 157928.
- [3] JLI G G, TIAN Y, ZHAO Y, *et al.* Recent progress in luminescence tuning of Ce^{3+} and Eu^{2+} -activated phosphors for pc-WLEDs [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44(23): 8688-8713.
- [4] J YAN B, WEN J, ZHOU Y Y, *et al.* Enhancement of luminescence properties of broadband NIR Cr^{3+} -activated phosphate phosphors through cationic substitution [J]. *Ceram. Int.*, 2025, 51(9): 11018-11025.
- [5] J NAKAMURA S, MUKAI T, SENOH M. High-power GaN P-N junction blue-light-emitting diodes [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, 30(12A): L1998.
- [6] JSHEU J K, CHANG S J, KUO C H, *et al.* White-light emission from near UV InGaN-GaN LED chip precoated with blue/green/red phosphors [J]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 2003, 15(1): 18-20.
- [7] JPARK J K, KIM C H, PARK S H, *et al.* Application of strontium silicate yellow phosphor for white light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(10): 1647-1649.
- [8] JZHANG Y Q, LIU J M, ZHANG Y J, *et al.* Robust YAG:Ce single crystal for ultra-high efficiency laser lighting [J]. *J. Rare Earths*, 2022, 40(5): 717-724.
- [9] JARUNAKUMAR R, RADHA KRUSHNA B R, RAMAKRISHNA G, *et al.* Development of highly thermal-stable blue emitting $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9:\text{Bi}^{3+}$ phosphors for w-LEDs, fingerprint and data security applications [J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2025, 312: 117833.
- [10] JTANG J M, SI J Y, FAN X Y, *et al.* Tunable emission, energy transfer and thermal stability of Ce^{3+} , Tb^{3+} co-doped $\text{Na}_2\text{BaCa}(\text{PO}_4)_2$ phosphors [J]. *J. Rare Earths*, 2022, 40(6): 878-887.
- [11] JMA Y H, GAO X, ZHANG W T, *et al.* Enhanced red luminescence of $\text{Ca}_3\text{Si}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ ($M=\text{Al}$, P) phosphors via partial substitution of Si^{4+} for applications in white light-emitting diodes [J]. *Rare Met.*, 2024, 43(2): 736-748.
- [12] JDING J Y, ZHOU X F, YE S S, *et al.* Bi^{3+} -activated $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{TaO}_6$: a novel narrow-band blue-emitting phosphor towards backlight display applications [J]. *J. Lumin.*, 2024, 275: 120765.
- [13] DU F, TANG Z B, ZHAO Q Q, *et al.* $\text{Ba}_5\text{GeO}_4\text{Br}_6:\text{Bi}^{3+}$, a promising cyan phosphor for high-quality full-spectrum white light illumination [J]. *J. Lumin.*, 2023, 255: 119592.
- [14] WU S, XIONG P X, JIANG D L, *et al.* Anionic regulation toward Bi^{3+} selective occupation for full-spectrum white light emission [J]. *Inorg. Chem.*, 2023, 62(12): 4894-4902.
- [15] SUN R Y, ZHAO J Q, LU J Y, *et al.* Synthesis and characterizations of a color tunable single-phased warm white phosphor $\text{Sr}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Bi}^{3+}$, Eu^{3+} [J]. *J. Lumin.*, 2023, 255: 119570.
- [16] GAI S J, GAO P X, CHEN K, *et al.* Superior quantum efficiency blue-emitting phosphors with high thermal stability toward multipurpose LED applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(14): 2302870.
- [17] WEI S, LYU Z, LU Z, *et al.* Moderate trap engineering for enhanced thermal stability and high efficiency in a Bi^{3+} -doped phosphor [J]. *Chem. Mater.*, 2023, 35(17): 7125-7132.
- [18] LIU B M, LIN Y, LIU Y C, *et al.* Excitation-wavelength-dependent persistent luminescence from single-component non-stoichiometric $\text{CaGa}_x\text{O}_4:\text{Bi}$ for dynamic anti-counterfeiting [J]. *Light Sci. Appl.*, 2024, 13(1): 286.
- [19] WANG Q, CHEN Y, FENG M J, *et al.* Bi^{3+} activated $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ phosphors for full-spectrum lighting [J]. *Ceram. Int.*, 2024, 50(22): 45739-45744.

- [20] WANG Q, ZHAO S, WEN J, *et al.* A self-referenced fluorescence intensity ratio optical temperature sensing materials $K_3YSi_2O_7:Bi^{3+}/Sm^{3+}$ based on multi-strategy combination [J]. *Ceram. Int.*, 2023, 49(24): 41264-41271.
- [21] 楼碧波, 尹氏. Bi^{3+} 掺杂体系的发光机理: 第一性原理研究 [J]. *发光学报*, 2022, 43(9): 1446-1458.
LOU B B, YIN M. Luminescence mechanism of Bi^{3+} doped materials: first principles studies [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(9): 1446-1458. (in Chinese)
- [22] 魏忆, 李国岗. 高对称性晶体结构中实现 Bi^{3+} 窄带蓝光发射 [J]. *发光学报*, 2021, 42(9): 1365-1375.
WEI Y, LI G G. Narrow-band blue emission of Bi^{3+} based on high crystal structure symmetry [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(9): 1365-1375. (in Chinese)
- [23] GUO L D, LI T, ZHU C C, *et al.* Tunable luminescent chromaticity of $CaZnOS:Bi^{3+}$, Eu^{3+} with white emitting based on energy transfer [J]. *J. Alloy. Compd.*, 2022, 905: 164262.
- [24] WU S, XIONG P X, LIU X Q, *et al.* $Sr_3Y(BO_3)_3:Bi^{3+}$ phosphor with excellent thermal stability and color tunability for near-ultraviolet white-light LEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(10): 3672-3681.
- [25] KANG F W, SUN G H, BOUTINAUD P, *et al.* Tuning the Bi^{3+} -photoemission color over the entire visible region by manipulating secondary cations modulation in the $ScV_xP_{1-x}O_4:Bi^{3+}$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solution [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(32): 9865-9877.
- [26] CHAUHAN V, DIXIT P, PANDEY P C. Enhancement in greenish-white photoluminescence of $Zn_3(VO_4)_2$ phosphor by Bi^{3+} doping [J]. *Optik*, 2021, 238: 166682.
- [27] KANG F W, ZHANG Y, WONDRAKZEK L, *et al.* Processing-dependence and the nature of the blue-shift of Bi^{3+} -related photoemission in $ScVO_4$ at elevated temperatures [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(46): 9850-9857.
- [28] 邓文杰, 王海怡, 黄得财, 等. Bi^{3+} 激活石榴石蓝青光发光材料的发光性能 [J]. *发光学报*, 2025, 46(3): 486-495.
DENG W J, WANG H Y, HUANG D C, *et al.* Photoluminescence properties of B^{3+} -activated garnet blue-cyan luminescent materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2025, 46(3): 486-495. (in Chinese)
- [29] LIU Z, XIONG Y X, HUANG Y P, *et al.* Photoluminescence properties and energy transfer of $Sr_3Sc(BO_3)_3:Eu^{3+}$, Bi^{3+} phosphors [J]. *Phys. B Condens. Matter*, 2023, 659: 414843.
- [30] ZHAO R L, GUO X, ZHANG J, *et al.* Optical and DFT study of a novel blue-emitting $Gd_7O_6(BO_3)(PO_4)_2:Bi^{3+}$ phosphor [J]. *J. Solid State Chem.*, 2023, 324: 124130.
- [31] SANKAR R, SUBBA RAO G V. Luminescence studies on doped borates, $A_6MM'(BO_3)_6$ [J]. *J. Alloys Compd.*, 1998, 281(2): 126-136.
- [32] OU Y Y, YANG Y L, MA F K, *et al.* Concentration palette enabling temperature-responsive luminescence co-modulations of inorganic phosphors for a thermally triggered security tag [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(40): 15096-15104.
- [33] OU Y Y, WEI J Y, LIANG H B. Tunable luminescence and energy transfer of $Sr_3B_2O_6:Ce^{3+}$, Sm^{3+} phosphors with potential anti-counterfeiting applications [J]. *Materials*, 2022, 15(15): 5189.
- [34] LIU H X, GUO Z Y. Ce^{3+} and Dy^{3+} doped $Sr_3B_2O_6$: solid state synthesis and tunable luminescence [J]. *J. Lumin.*, 2017, 187: 181-185.
- [35] LIN H H, WU Y Y, CHEN H Y. The luminescence and energy-transfer of Ce^{3+} , Tb^{3+} activated $Sr_3B_2O_6$ [J]. *Adv. Mater. Res.*, 2011, 399-401: 1169-1174.
- [36] FAN L, ZHAO X, ZHANG S, *et al.* Enhanced luminescence intensity of $Sr_3B_2O_6:Eu^{2+}$ phosphor prepared by sol-gel method [J]. *J. Alloy. Compd.*, 2013, 579: 432-437.
- [37] LI X, LIU C, GUAN L, *et al.* An ideal blue $Sr_3B_2O_6:Ce^{3+}$ phosphor prepared by sol-combustion method [J]. *Mater. Lett.*, 2012, 87: 121-123.
- [38] 杨英, 陈永杰, 肖林久, 等. $Sr_3B_2O_6:Eu^{3+}$, Li^+ 荧光粉的合成与发光性能 [J]. *发光学报*, 2014, 35(3): 317-321.
YANG Y, CHEN Y J, XIAO L J, *et al.* Synthesis and luminescent properties of $Sr_3B_2O_6:Eu^{3+}$, Li^+ phosphor [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(3): 317-321. (in Chinese)
- [39] PEKGÖZLÜ İ. Luminescence properties of Bi^{3+} -doped $Sr_3B_2O_6$ [J]. *J. Appl. Spectrosc.*, 2023, 90(1): 137-140.
- [40] WEI Z F, CHEN X L, WANG F M, *et al.* Phase relations in the ternary system $SrO-TiO_2-B_2O_3$ [J]. *J. Alloys Compd.*, 2001, 327(1-2): L10-L13.
- [41] KE D X, ZHOU M H, LI G, *et al.* Photoluminescence, crystal structure of blue-violet-emitting phosphor $Ca_2GeO_4:Bi^{3+}$

- for pc-LEDs [J]. *Opt. Mater.*, 2025, 159: 116616.
- [42] DONG Q, XIONG P X, YANG J J, *et al.* Bismuth activated blue phosphor with high absorption efficiency for white LEDs [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 885: 160960.
- [43] LIAO Z C, ZHANG Q, QIU L T, *et al.* $\text{CaLuGaO}_4:\text{Bi}^{3+}$, Al^{3+} blue phosphor with excellent thermal stability for multiple LED applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2025, 13(10): 5221-5231.
- [44] LIU S L, FU M W, QIAO P, *et al.* Preparation and luminescence properties of broadband orange-emitting persistent $\text{ScBaZn}_3\text{GaO}_7:\text{Bi}^{3+}$ phosphor [J]. *Inorg. Chem.*, 2024, 63(36): 16780-16790.
- [45] ZHANG J R, HUANG D C, HUANG C C, *et al.* Investigation on the luminescent property and application of $\text{In}_2\text{BP}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ broadband near-infrared phosphor [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2022, 80(4): 453.
- [46] 张敏, 刘冬杰, 魏忆, 等. 三价铋离子掺杂发光材料研究进展 [J]. *发光学报*, 2023, 44(12): 2098-2119.
ZHANG M, LIU D J, WEI Y, *et al.* Recent progress on Bi^{3+} -doped luminescent material [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(12): 2098-2119. (in Chinese)
- [47] GAWANDE A B, SONEKAR R P, OMANWAR S K. Synthesis and photoluminescence study of Bi^{3+} and Pb^{2+} activated $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ [J]. *Int. J. Opt.*, 2014, 2014: 418459.
- [48] SONG Y, LIU Q S, ZHANG X Y, *et al.* The effect of Eu^{2+} doping concentration on luminescence properties of $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ yellow phosphor [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2013, 48(10): 3687-3690.
- [49] DEXTER D L, SCHULMAN J H. Theory of concentration quenching in inorganic phosphors [J]. *J. Chem. Phys.*, 1954, 22(6): 1063-1070.
- [50] SHANG R P, LYU Z, LIU K J, *et al.* Novel $\text{GdAlGe}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$, Eu^{3+} phosphors with anti-thermal quenching properties for high sensitivity optical temperature measurement [J]. *Mater. Today Phys.*, 2024, 43: 101391.
- [51] CHEN K, GAO P X, ZHANG Z T, *et al.* Zero-thermal-quenching broadband yellow-emitting Bi^{3+} -activated phosphors based on metal to metal charge transfer [J]. *J. Alloys Compd.*, 2024, 986: 174112.
- [52] HU Y Q, LI X P, WANG K, *et al.* Tunable photoluminescence properties and non-contact thermometry of Bi^{3+} , Sm^{3+} co-doped YVO_4 phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2023, 257: 119722.
- [53] XIA W Q, ZHAO Q Q, DU L S, *et al.* Realization and optimization of bismuth-activated $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ yellow phosphor for high-quality white LEDs [J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, 484: 149723.
- [54] FEI H H, JING B L, HAN J, *et al.* Crystal structure, Bi^{3+} yellow luminescence, and high quantum efficiency of $\text{Ba}_3\text{SbAl}_3\text{Ge}_2\text{O}_{14}:\text{Bi}^{3+}$ phosphor for white light-emitting diodes [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2024, 11(9): 2616-2625.
- [55] MCKITTRICK J, SHEA-ROHWER L E. Review: down conversion materials for solid-state lighting [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, 97(5): 1327-1352.
- [56] HUAN V D, THU K T, TU N, *et al.* Unveiling the mechanism for excellent thermal stability in Bi^{3+} -doped Y_2O_3 phosphors for NUV-pumped WLED applications [J]. *J. Mol. Struct.*, 2025, 1325: 140979.
- [57] XIA W Q, DU F, ZHAO Q Q, *et al.* Realization of narrow-band blue emission based on structurally engineering-designed Bi^{3+} -doped phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2025, 277: 120896.
- [58] DOAN V T, TRAN M T, TU N, *et al.* Optimization of blue-cyan emitting Bi^{3+} -doped phosphors for NUV-driven WLEDs [J]. *J. Mol. Struct.*, 2025, 1319: 139568.
- [59] ZUO C Y, CHEN R J, JIANG X L, *et al.* Effect of ion occupancy and Li^+ ion doping on luminescence characteristics of $\text{CaLaGaO}_4:\text{Bi}^{3+}$ blue phosphor [J]. *Ceram. Int.*, 2024, 50(17): 29580-29589.
- [60] CHEN J, ZHAO S, ZHAO Z Y, *et al.* The structure and luminescence properties of blue-green-emitting $\text{Sr}_2\text{YNbO}_6:\text{Bi}^{3+}$ phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2021, 239: 118336.
- [61] MA Q C, GAO F H, SHI T, *et al.* Bi^{3+} full occupancy efficient ultra-wideband emission based on triangle pore structure [J]. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2024, 12(14): 5383-5389.
- [62] LIANG P, ZHANG H S, HUANG H S, *et al.* An efficient narrow-band blue-emitting phosphor $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_6\text{O}_{15}:\text{Bi}^{3+}$ and its application [J]. *Acta Chim. Sinica*, 2023, 81(4): 371.
- [63] ZHANG Y, YANG C, FENG J, *et al.* High-efficiency histamine-In-based halide phosphors with excellent thermal stability [J]. *Sci. Sinica Chim.*, 2021, 51(7): 967-974.
- [64] LIANG P, LIAN W L, LIU Z H. $\text{Ca}[\text{B}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_4]:\text{Eu}^{2+}$ — a highly efficient deep blue-emitting phosphor prepared by low-temperature self-reduction [J]. *Chem. -Eur. J.*, 2021, 27(55): 13819-13827.

- [65] ZHUO Y, MANSOURI TEHRANI A, OLIYNYK A O, *et al.* Identifying an efficient, thermally robust inorganic phosphor host via machine learning [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 4377.



陈俊霖(2001-),男,广东珠海人,硕士研究生,2023年于北京理工大学珠海学院获得学士学位,主要从事无机发光材料的实验研究。

E-mail: 1034476715@qq.com



闻军(1987-),男,安徽桐城人,博士,教授,2013年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事稀土发光材料的理论计算研究。

E-mail: jwen@aqnu.edu.cn



王强(1992-),男,安徽安庆人,博士,副教授,2021年于广东工业大学获得博士学位,主要从事无机稀土和过渡金属离子掺杂发光材料的研究。

E-mail: wangqiang@aqnu.edu.cn